

AUS DEM LEHRSTUHL FÜR ZAHNÄRZTLICHE PROTHETIK
DIREKTOR: PROF. DR. G. HANDEL
DER MEDIZINISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

**In vitro Untersuchung des Einflusses von Mischungsabweichungen
auf die physikalischen Eigenschaften von Polycarboxylatzementen**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnmedizin

der
Medizinischen Fakultät
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Vadim Kopzon

2009

AUS DEM LEHRSTUHL FÜR ZAHNÄRZTLICHE PROTHETIK
DIREKTOR: PROF. DR. G. HANDEL
DER MEDIZINISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

**In vitro Untersuchung des Einflusses von Mischungsabweichungen
auf die physikalischen Eigenschaften von Polycarboxylatzementen**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Zahnmedizin

der
Medizinischen Fakultät
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Vadim Kopzon

2009

Dekan:	Prof. Dr. Bernhard Weber
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Michael Behr
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. Peter Proff
Tag der mündlichen Prüfung:	17.02.2009

Hinweis:

Die im Text genannten Gebrauchsnamen, Handelsnamen und Warenbezeichnungen sind zum Teil patent- und urheberrechtlich geschützt. Aus dem Fehlen eines besonderen Hinweises bzw. des Zeichens ® darf nicht geschlossen werden, dass kein Schutz besteht.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	8
2. Werkstoffkundliche Grundlagen	10
Historische Entwicklung der Dentalzemente	10
Verwendungszweck/Indikation	10
Anforderungen an Zemente	11
Aufbau der Carboxylatzemente	11
Bestandteile	11
Anmischvorgang	11
Härtungsreaktion	12
Adhäsionsmechanismus	12
3. Material und Methode	13
Aufgabenstellung	13
Versuchsaufbau im Überblick	14
Drei-Medien-Abrasionsmeßsystem	15
Probekörperherstellung	16
Oberflächengestaltung des Probenrades	17
Herstellung des Speisebreimediums	18
Abrasionstest	18
Vickers Härteprüfverfahren	20
Herstellung der Probekörper	20
Versuchsdurchführung	20
Die Thermoanalyse	22
Probenherstellung	23
Versuchsdurchführung und Auswertung	23
4. Ergebnisse	24
Verschleiß beim Drei-Medien-Abrasionsversuch	24
Vickershärte	27
Differenzthermoanalyse (DTA)	28

5. Diskussion	30
Diskussion der Methodik	31
Verschleiß	31
Vickers Härteprüfverfahren	33
Thermische Analyse	33
Diskussion der Ergebnisse	34
Verschleiß	34
Vickers Härteprüfverfahren	35
Thermische Analyse	35
6. Zusammenfassung	37
7. Literaturverzeichnis	39
8. Anhang	46
9. Danksagung	47
10. Lebenslauf	48

1. Einleitung

Viele zahnärztliche Befestigungszemente bestehen aus einer komplexen Rezeptur von organischen und anorganischen Bestandteilen. Die individuelle Zusammensetzung des jeweiligen Befestigungszements ist verantwortlich für seine mechanischen Eigenschaften (Xie, 2000; Bath, 1985). Anzuführen sind hier zum Beispiel Abrasionsfestigkeit, E-Modul, Polymerisationsschrumpfung, Wasseraufnahme, Vickers Härte und Biegefestigkeit.

Diese komplexen Rezepturen verlangen hohe Qualitätsstandards bei der Herstellung. Desweiteren fordert der Wettbewerb auf dem Gebiet der Befestigungszemente, die Weiterentwicklung voranzutreiben. Aufgabe der Wissenschaft ist es, die Produkte zu untersuchen (Knappe, 1992). Die meisten Studien bezüglich der Abrasionsfestigkeit, des E-Moduls und der Biegefestigkeit werden unter idealen Voraussetzungen durchgeführt (Fleming, 1999; Rosenstiel, 1998). Das bedeutet, dass die Pulver/Flüssigkeitsverhältnisse präzise abgewogen und die Anmischzeiten bzw. die Aushärtezeiten genau berücksichtigt werden.

In einer klinischen Studie hingegen mussten 40 Zahnarzthelferinnen einen Zinkphosphatzement unter Praxisbedingungen anmischen. Die anschließenden Untersuchungen bezüglich der Druckfestigkeit ergaben sehr unterschiedliche Ergebnisse, wobei der geforderte Standardwert von 70 Mpa nur sehr selten erreicht wurde (Fleming, 1999). Zurückzuführen sind diese Werte auf Mischungsabweichungen, die durch das traditionelle Anmischen per Hand resultieren (Fleming, 1999; Fleming, 2003).

Unbestritten ist, dass festsitzender Zahnersatz einen wichtigen Platz in der Zahnmedizin einnimmt. Bisherige Studien bezüglich der Langlebigkeit von festsitzendem Zahnersatz ergaben, dass die Hauptgründe für Ausfälle zum einen Karies und zum anderen Dezentrierung waren (De Backer, 2006). In Kombination waren beide für 61% der Ausfälle von festsitzendem Zahnersatz verantwortlich.

Ziel dieser Arbeit war es, festzustellen, ob bei drei Carboxylatzementen der mechanischen Eigenschaften durch Abweichungen von den vom Hersteller vorgeschriebenen Anmischungsverhältnissen eintreten. Daran knüpft die Frage an, ob damit eventuell klinische Auswirkungen verbunden sein können.

Um das Verschleißverhalten der Carboxylatzemente zu untersuchen, wurde ein Drei-Medien-Abrasionsversuch durchgeführt. Der zeitliche Aspekt der

Verschleißerscheinungen wurde durch die Erfassung der Daten nach 15.000, 20.000, 50.000 Belastungszyklen berücksichtigt.

Veränderungen bezüglich der Härte ermittelte man, indem zu den jeweiligen Mischungsverhältnissen ein Vickers Härteprüfverfahren durchgeführt wurde.

Ein weiteres Ziel war es, herauszufinden, in welchem Ausmaß die Aushärtung des betroffenen Carboxylatzement durch erhöhten oder erniedrigten Pulveranteil beeinflusst wurde. Hierfür fand die Differenzthermoanalyse (DTA) Anwendung. Sie unterwirft die Proben einem Temperaturprogramm, welches kontinuierlich von tiefen zu hohen Temperaturen verläuft. Dabei lassen sich Rückschlüsse auf die Vollständigkeit einer Abbindereaktion ziehen (Van der Plaats, 1992).

2. Werkstoffkundliche Grundlagen

2.1 Historische Entwicklung der Dentalzemente

Die Grundlagen der heutigen Dentalzemente wurden Mitte des 19. Jahrhunderts gelegt. So gab Sorel 1856 ein Rezept für den sogenannten „Sorel- Kitt“ heraus. Dieser Magnesiumchloridzement war der richtungsweisende Grundbaustein vieler nachfolgender Zemente. Ebenso für Rostaig, der 1858 ein „unveränderliches und marmorhartes Zahncäment“ vorstellte (Eichner, 1985). Es folgten noch eine Reihe anderer Zemente, die den stetig steigenden Anforderungen nach besseren mechanischen Eigenschaften und Ästhetik gerecht zu werden versuchten. Sie alle lieferten keine befriedigenden Ergebnisse. Sei es wegen Pulpaschädigung durch Säuren, zu geringe Haftung oder mangelnde Festigkeit (Eichner, 1985). Erst Mitte des 20. Jahrhunderts gelang es mit der Entwicklung des Carboxylatzements durch D.C.Smith (Smith, 1968) und des Glasionomerzements durch A.D.Wilson und Mitarbeitern (Wilson, 1977; Smith, 1977) den obig aufgeführten Problemen in mancherlei Hinsicht in Griff zu bekommen.

Mit dem Trend zu ästhetischeren Methoden, wie zum Beispiel die Versorgung mit Keramikveneers, Kunststoffinlays oder Keramikinlays richtete sich das Bestreben der Entwicklung darauf hinaus, geeignete Zemente zu schaffen. So setzte Bowen 1956 mit der Entwicklung seiner neuen Kompositmaterialien einen Meilenstein (Bowen 1963). Heute kommen je nach Einsatzgebiet selbsthärtende, lichthärtende oder dualhärtende Zemente zum Einsatz.

2.2 Verwendungszweck / Indikationen

Der Carboxylatzement Durelon ist geeignet für die Zementierung von kieferorthopädischen Bändern, Inlays, Onlays, Kronen und Brücken aus Composite, Keramik, Metall, Metallkeramik oder mit Kunststoffverblendungen sowie für die Unterfüllungen.

Der Carboxylatzement Aqualox findet Verwendung bei der Befestigung von Kronen, Brücken, Gußfüllungen, kieferorthopädischen Bändern, für Unterfüllungen und temporäre Füllungen.

Die Indikationsbereiche des angewandten Carboxylatzements Carboco sind die Zementierungen von Kronen und Brücken, als Unterfüllung und als provisorischer Verschlußzement.

2.3 Anforderungen

Im Allgemeinen wird von den heutigen Zementen erwartet, dass sie den ästhetischen Ansprüchen der Patienten entsprechen und eine gute Pulpaverträglichkeit aufweisen. Ferner sollten sie einfach zu verarbeiten, gering techniksensitiv, lagerungsfähig und kostengünstig in der Anschaffung sein.

Was die chemischen und physikalischen Eigenschaften anbelangt, werden bei den heutigen Zementen eine hohe Abrasion,- Biege,- und Druckfestigkeit, sowie eine entsprechende Elastizität und Viskosität vorausgesetzt. Sie sollten zudem eine geringe Wasseraufnahme, Wasserlöslichkeit, Speichellöslichkeit und Abbinde- bzw. Polymerisationsschrumpfung besitzen.

Das klinische Anforderungsprofil umfasst folgende Punkte: Chemischer Verbund zur Zahnhartsubstanz, Mundbeständigkeit, Röntgenopazität. Zemente dürfen nicht toxisch sein und sollten möglichst keine Allergien auslösen.

2.4 Aufbau der Carboxylatzemente

2.4.1 Bestandteile

Carboxylatzemente sind als manuell anmischbares zwei Flaschen System im Handel erhältlich. Es handelt sich um ein Pulver-Flüssigkeitssystem.

Das Pulver ist zusammengesetzt aus hauptsächlich Zinkoxid. Ein Zusatz von Magnesiumoxid dient zur Erhöhung der Druckfestigkeit

Die Flüssigkeit ist eine visköse Lösung von Polyacrylsäure in Wasser. Einige Produkte (Aqualox und Carboco von Firma VOCO) werden als Pulver geliefert, das mit Leitungswasser (in dieser Arbeit mit destilliertem Wasser) angemischt werden. Ihr Pulver besteht aus Zinkoxid, das mit Polyacrylsäure in fester Form beschichtet ist (Darvell, 2002).

2.4.2 Anmischvorgang

Die Verarbeitungsanleitung sieht vor, dass die vom Hersteller vorgegebene Menge Pulver und Flüssigkeit auf einem Anmischblock oder auf trockener Glassplatte mit einem Metallspatel für 30-40 Sekunden vermischt wird. Die Füllungskonsistenz ist erreicht, wenn beim Abheben des Spatels ausgezogene Spitze sich zu einem Häkchen umlegt und nicht in die Masse zurücksinkt. Die Arbeitszeit ab Mischende beträgt dann ca. 2 Minuten bei 23°C Raumtemperatur. Bei steigenden Temperaturen verkürzt sie

sich. Es ist bei Brücken mit mehreren Pfeilern möglich, das Anmischen auf einer gekühlten Glasplatte durchzuführen, um die Arbeitszeit zu verlängern. Jedoch ist diese Variante mit Vorsicht zu genießen, da sich bei erhöhter Luftfeuchtigkeit im Raum die Feuchtigkeit auf die gekühlte Glasplatte niederschlagen kann und somit das Mischungsverhältnis verfälscht, was negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Zements hat.

2.4.3 Härtungsreaktion

Sind Pulver und Flüssigkeit miteinander vermischt, kommt es zu einer Säure-Base-Reaktion. Das Zinkoxid und die Polyacrylsäure reagieren unter Bildung eines Zink-Polyacrylats, das die teilweise reagierten Zinkoxid-Pulver-Partikel umgibt (Craig, Powers, Wataha 2006). Zink Ionen besitzen die tetraeder Konfiguration. Die Carboxylat Gruppen können mit der gleichen oder anderen Polymerketten verbunden werden. Es entstehen die ionischen Verbindungen, die ein drei-dimensionales, geflechtetes Netzwerk formen (Abbildung 1). Die Entstehung von oben genannten ionischen Verbindungen, um das Polymermatrix zu formen, zeigt sich in diesem Typ von Zementen dadurch, dass das Material zuerst als die hoch visköse, plastische Paste vorliegt und dann mehr und mehr gummiartiges Verhalten zeigt, bevor es wirklich erstarrt. Die Verarbeitungszeit ist vorbei, sobald sich gummiartiges Verhalten entwickelt. Es zeigt sich durch „Faden ziehen“. Das Stadium bedeutet, dass die Reaktion zu weit fortgeschritten ist, als sie für die klinische Anwendung brauchbar ist. Aufgrund des oben genannten Prozesses ist ein zügiges Auffüllen und Einsetzen von einem einzuzementierenden Zahnersatz anzustreben. Diese Eigenschaft von sich kontinuierlich erhöhter Viskosität schafft Schwierigkeiten bei der Handhabung. Diese negative Charakteristik kann beseitigt werden, indem man Weinsäure als Zusatz zur Flüssigkeit verwendet. Die Arbeitszeit wird verlängert, ohne die Eigenschaften des Zements zu beeinträchtigen (Darvell, 2002).

2.4.4 Adhäsionsmechanismus

Carboxylatzemente haften am Zahnschmelz, der viele Ca^{2+} Ionen an der Oberfläche von Hydroxylapatit-kristallen besitzt, die eine Bindung mit COO^- Gruppen der Polyacrylsäure bilden. Dieser Effekt ist nicht nur auf dem Schmelz gegeben, sondern betrifft auch jede Oberfläche, die polyvalenten Metall Ionen besitzt. Die Co-Cr Legierungen, die mit Cr_2O_3 unvermeidlich beschichtet sind, und rostfreier Stahl

besitzen solche Oberfläche und können deswegen effektiv einzementiert werden. Daraus ergibt sich aber einen Nachteil dieser Chemie: Carboxylatzemente kleben an den Instrumenten aus dem rostfreien Stahl. Eine Lösung von NaHCO_3 wird zum Entfernen der Zementresten in diesem Fall empfohlen (Darvell, 2002).

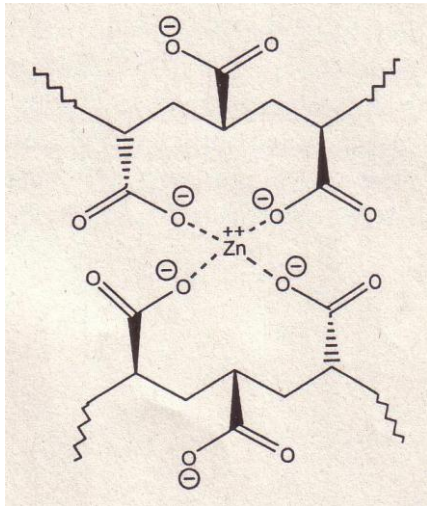


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Chelat Struktur, die die Ketten im Polycarboxylatzement zusammenbindet (Darvell, 2002)

3. Material und Methode

3.1 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, herauszufinden ob und in wie weit sich Abweichungen von dem vorgegebenen Mischungsverhältnissen bei Carboxylatzementen auf die mechanische Belastbarkeit und die Verarbeitung auswirken. Das Material für die Versuchsreihe deckte drei Vertreter von Carboxylatzementen ab. So wurden Durelon (Firma 3M ESPE), Aqualox und Carboco (beide von Firma VOCO) einem Vickers Härteprüfverfahren, Abrasionstest und einer Thermoanalyse unterzogen.

3.2 Versuchsaufbau im Überblick

Abrasionstest:

Für diesen Test wurden 3 Probekörper von jeweils jedem Mischungsverhältnis mit den Maßen 10 x 10 x 5 mm erzeugt und anschließend bei 23°C Raumtemperatur für 24 h trocken gelagert. Die im Versuch durchgeführten Abweichungen des Mischungsverhältnisses ergaben sich aus den in den Vorversuchen ermittelten Streubreiten der Löffel und Tropfenmengen (siehe Tabelle 2 und 3). Es wurde entschieden, dass bei jedem Zement die Versuche mit den Abweichungen der Pulvermenge von $\pm 25\%$ und $\pm 50\%$ des vom Hersteller vorgeschriebenen Mischungsverhältnisses durchgeführt werden (siehe Tabelle 1). Bei den Abweichungen von mehr als 50% war es unmöglich, wegen zu schneller bzw. fehlender Aushärtung des Zements, Probekörper herzustellen.

Nach 15.000, 20.000 und falls messbar nach 50.000 Zyklen fand die Messung der Verschleißspur mit dem Perthometer SP6 (Perthen, Göttingen, D) statt.

Vickers Härteprüfverfahren:

Für dieses Verfahren wurden auch 3 Probekörper von jeweils jeder Mischungsverhältnis mit dem Durchmesser von 7 mm und Dicke von 1,7 mm erzeugt und anschließend bei 23°C Raumtemperatur für 24 h trocken gelagert. Der Eindruck wurde gemessen und Vickershärte mittels Berechnungsgrundlage errechnet (siehe Seite 21).

Differenzthermoanalyse:

Es wurden 15 Probekörper angefertigt. Die Prüfung erfolgte nach trockener Lagerung bei 23°C Raumtemperatur für 24 h. Folgende Carboxylatzemente wurden in verschiedenen Anmischungsverhältnissen getestet: Durelon, Aqualox und Carboco. Das vorgeschriebene Mischungsverhältnis von Pulver zu Flüssigkeit (in g) war bei Durelon 2 : 1, bei Aqualox 5,5 : 1 und bei Carboco 3 : 1.

Durelon	Pulver : Flüssigkeit
Versuch bei - 50%	1,0 : 1
Versuch bei - 25%	1,5 : 1
Herstellerangaben	2,0 : 1
Versuch bei + 25%	2,5 : 1
Versuch bei + 50%	3,0 : 1

Aqualox	Pulver : Flüssigkeit
Versuch bei - 50%	2,7 : 1
Versuch bei - 25%	4,1 : 1
Herstellerangaben	5,5 : 1
Versuch bei + 25%	6,9 : 1
Versuch bei + 50%	8,3 : 1

Carboco	Pulver : Flüssigkeit
Versuch bei - 50%	1,5 : 1
Versuch bei - 25%	2,25 : 1
Herstellerangaben	3,0 : 1
Versuch bei + 25%	3,75 : 1
Versuch bei + 50%	4,5 : 1

Tabelle 1: Abweichungen von den vorgeschriebenen Mischungsverhältnissen

3.3 Drei-Medien-Abrasionsmeßsystem

Die Drei-Medien-Abrasionsmaschine (Willytec, München, D) wurde für alle Verschleißuntersuchungen verwendet (De Gee, 1994).

Die Verschleißspur auf dem Probenrad wird dadurch erzielt, dass das Probenrad mit 130 U/min und ein Antagonistenrad mit 60 U/min in entgegengesetzter Drehrichtung und mit einem definierten Anpressdruck von 15 N in einem Speisebrei aneinander reiben.



Abbildung 2: Drei-Medien-Abrasionsmaschine von Willytec (http://www.willytec.com/dent_res.html)

3.3.1 Probekörperherstellung

Das Proberad (Durchmesser 48 mm) besitzt 12 Kammern mit je 11 mm Länge, 10 mm Breite und 2 mm Tiefe. Die Kammern sind voneinander durch Metallstege (Dicke 1 mm) getrennt. Pro Kammer ist nur ein Probekörper einer bestimmten Mischung vorgesehen. Insgesamt wurden von jedem Mischungsverhältnis 3 kastenförmigen Proben (10 x 10 x 5 mm) bei Raumtemperatur erstellt und an unterschiedlichen Stellen auf dem Rad nach dem Zufallsprinzip fixiert. Bei jeder Versuchsdurchführung wurde 1 Kammer mit Kontrollmaterial (Sinfony Fa. 3M Espe (Seefeld, D)) befüllt. Die Proben wurden bis zur endgültigen Aushärtung bei Raumtemperatur trocken gelagert. Die Vorlagen für die Probekörper wurden aus Doublersilikon (Deguform, Degudent GmbH, Hanau-Wolfgang, D) hergestellt. Durelon, Aqualox und Carboco wurden nach Befüllen der Formen mit einer Polyacetatfolie bedeckt, um eine glatte Oberfläche zu erzielen.

Das Pulver und Flüssigkeitsverhältnis wurde mit einer Toleranz von $\pm 0,1$ mg abgewogen (Analysewaage Typ R160P, Fa. Satorius, Göttingen).

Nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Mittelwert +/- Standardabweichung
Pulver (g) 1 Meßlöffel	0,224	0,222	0,192	0,185	0,259	0,190	0,239	0,217	0,234	0,212	0,2174 +/- 0,0224
Flüssigkeit (g) 1 Tropfen	0,017	0,017	0,024	0,015	0,015	0,014	0,015	0,014	0,015	0,016	0,0162 +/- 0,0028

Tabelle 2. Streubreite Aqualox (Flüssigkeit ist ein destilliertes Wasser)

Nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Mittelwert +/- Standardabweichung
Pulver (g) 1 Meßlöffel	0,225	0,206	0,228	0,251	0,248	0,263	0,248	0,261	0,260	0,244	0,2434 +/- 0,0174
Flüssigkeit (g) 1 Tropfen	0,080	0,069	0,085	0,122	0,061	0,041	0,072	0,064	0,085	0,075	0,0754 +/- 0,0199

Tabelle 3. Streubreite Durelon (Flüssigkeit ist die Polyacrylsäure)

Nach Aushärtung wurden die Probekörper der Form entnommen, 24 Stunden bei Raumtemperatur trocken gelagert und falls nötig mit einem Schleifpapier der Körnung 600 (Hager & Werken, Pforzheim, D) nachgearbeitet.

Der Verbund zwischen Proberad und Versuchskörper wurde wie folgt hergestellt:

Die Konditionierung der Probekammern wurde mit dem Rocatec-Verfahren (Rocatec, 3M Espe) durchgeführt [Rocatector (Espe, Seefeld)].

Der erste Arbeitsschritt bestand darin, die Oberfläche mit Rocatec-Pre (Al_2O_3 -Korund, 110 μm , 3M Espe, Seefeld) bei 2,5 bar für 10 sec. abzustrahlen.

Im zweiten Schritt wurde die tribochemische Beschichtung mit Rocatec Plus (Al_2O_3 -Korund + SiO_2 -maskierte Partikel, 3M Espe, Seefeld) bei 2,5 bar für 10 sec. und zuletzt kurz vor dem adhäsiven Einsetzen der Probekörper der Silanhaftvermittler Espe-Sil (3M Espe, Seefeld) mit anschließender 5 minütiger Einwirkzeit aufgetragen.

Zur adhäsiven Befestigung wurde dualhärtende Kompositzement Variolink II (Ivoclar, Schaan/Liechtenstein) genommen, der gleichmäßig auf die Probekörper appliziert und unter leichtem Druck zusammen mit diesen in die jeweilige Probekammer gegeben wurde. Die Lichtaushärtung betrug je 40 sec von mehreren Seiten (Elipar Trilight, 3M Espe). Da es nicht möglich war, die Probekörper lückenlos auf dem Proberad aneinander zu fügen, wurden die bestehenden Spalten mit Sinfony (3M Espe, Seefeld) aufgefüllt und 40 sec. polymerisiert (Elipar Trilight, 3M Espe).

Der Materialpuffer zwischen dem Metallsteg und dem zu prüfenden Material betrug 3 mm. So wiesen die Proberäder nach Fertigstellung einen Durchmesser von 54 mm auf. Damit war für den anschließenden Einschleifvorgang incl. Abrasionstest genug Materialstärke vorhanden.

3.3.2 Oberflächengestaltung des Probenrades

Da für den Abrasionstest noch keine homogen plane Oberfläche vorhanden war, musste das Probenrad in einem zweistufigen Arbeitsvorgang eingeschliffen werden.

Die Diamantschleifer arbeiteten unter Wasserkühlung. Am Ende des gesamten Einschleifvorgangs betrug der Durchmesser 52 mm.

Einstellungen beim ersten Einschleifvorgang:

Andruckkraft:	15 N
Motorrichtung:	gleichsinnig → berührende Flächen arbeiten gegensinnig
Geschwindigkeit:	Probenrad 140 U/min (linker Motor) Schleifrad 60 U/min (rechter motor)
Diamant:	Grob (Fa. Willytec, D)

Einstellungen beim zweiten Einschleifvorgang:

Andruckkraft:	15 N
Motorrichtung:	gleichsinnig → berührende Flächen arbeiten gegensinnig
Geschwindigkeit:	Probenrad 130 U/min (linker Motor) Schleifrad 130 U/min (rechter motor)
Diamant:	Fein (Fa. Willytec, D)

3.3.3 Herstellung des Speisebreimediums

120 g Reis (Ringel GV-Partner GmbH & Co. KG, Zusmarshausen) und 30 g Hirseschalen (Polsterei Wagner, Straubing) wurden in einem Mixer (La Moulinette, Fa. Moulinex) für 60 sec zerkleinert und vermischt.

Nach Zugabe von 275 ml destilliertem Wasser und einer Quellzeit von 1 Stunde war das Abrasionsmedium gebrauchsfertig. Eine Erneuerung des Abrasionsmediums fand nicht, da keiner von den untersuchten Materialien mehr als 50.000 Zyklen standgehalten hat. Insgesamt wurden bei Durelon 50.000, bei Aqualox und Carboco jeweils maximal 20.000 Zyklen gefahren.

3.3.4 Abrasionstest

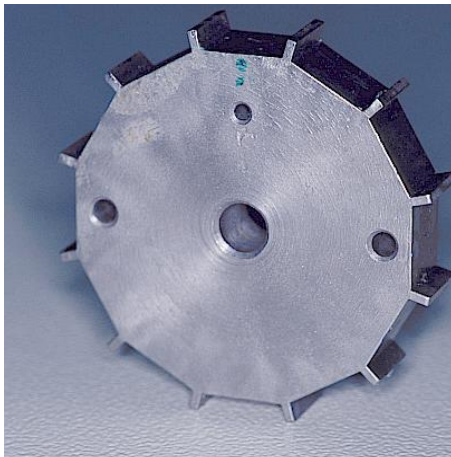


Abbildung 3 A: Probenrad (Foto)

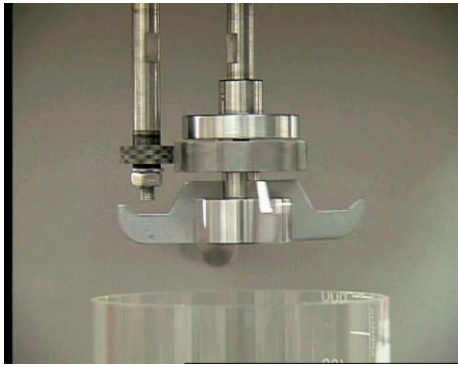


Abbildung 3 B: Darstellung der eingebauten Räder (links – Antagonistenrad, rechts – Probenrad, unten - Rührrad) (Foto)

Für den Abrasionstest musste ein Antagonistenrad eingelegt und an der Achse des Probenrades ein Rührrad, das während des Versuchs für das stete Durchmischen des Speisebreis sorgte, montiert werden.

Folgende vom Hersteller empfohlene Einstellungen wurden angewandt:

Gesamtzyklenzahl:	maximal 25.000
Prüfkraft:	15 N
Motordrehrichtung:	gegensinnig → berührende Flächen arbeiten gleichsinnig
Geschwindigkeit:	Probenrad: 60 U/min (links drehend) Antagonistenrad: 130 U/min (rechts drehend)
Zwischenmedium:	Reis-, Hirseschalen- Gemisch

Durch die vorgegebenen Einstellungen ergab sich ein Slip von 15 %. Das bedeutet, die Oberflächengeschwindigkeit des Antagonistenrades war beim Abrollen um 15 % langsamer als die des Probenrades (Bauer, 1995).

Das Antagonistenrad ($b = 6 \text{ mm}$, $d = 18 \text{ mm}$) erzeugte bei dem Abrasionsversuch eine Verschleißspur auf dem Probenrad ($b = 10 \text{ mm}$, $d = 52 \text{ mm}$).



Abbildung 4: Perthometer (Foto)

Mit dem Perthometer (Perthen SP6, Göttingen, D) wurde die Tiefe dieser Verschleißspur im Tastschnittverfahren an insgesamt 6 Stellen eines jeden Probekörpers (3 auf jeder Seite) in Relation zur nicht abradierten Materialoberfläche vermessen.

Um den zeitlichen Verlauf des Materialverschleißes beurteilen zu können, wurden die Messungen nach 15.000, 20.000 und falls messbar 50.000 Zyklen durchgeführt. Bei Aqualox und Carboco war die Ausmessung auf 20.000 Zyklen begrenzt, da bereits nach dieser Belastung die Werte nicht mehr messbar waren.

3.4 Vickers Härteprüfverfahren

3.4.1 Herstellung der Probekörper

Es wurden von jedem Anmischungsverhältnis 3 scheibenförmigen Probekörper (d= 7 mm, Höhe 1,7 mm) bei Raumtemperatur erstellt. Die Vorlagen für die Scheiben wurden aus Doubliersilikon (Deguform, Degudent GmbH, Hanau-Wolfgang, D) hergestellt. Durelon, Aqualox und Carboco wurden nach Befüllen der Formen mit einer Polyacetatfolie bedeckt, um eine glatte Oberfläche zu erzielen.

Das Pulver und Flüssigkeitsverhältnis wurde mit einer Toleranz von +/- 0,1 mg abgewogen (Analysewaage Typ R160P, Fa. Satorius, Göttingen).

Die im Versuch durchgeführten Abweichungen des Mischungsverhältnisses (25 %) ergab sich aus den in den Vorversuchen ermittelten Streubreiten der Löffel und Tropfenmengen (siehe Tabelle 2 und 3).

Nach Aushärtung wurden die Probekörper der Form entnommen, 24 Stunden bei Raumtemperatur trocken gelagert und falls nötig mit einem Schleifpapier der Körnung 1000 (Hager & Werken, Pforzheim, D) nachgearbeitet.

3.4.2 Versuchsdurchführung

Für diesen Versuch wurde Zwick-Härteprüfgerät B3212001 der Firma Zwick (Ulm, D) verwendet. Die Vickers Härteprüfung ist ein statisches Verfahren, d.h. die Belastung wird langsam bis zum Höchstwert gesteigert oder schnell, jedoch stossfrei, aufgebracht und konstant gehalten. Der Eindringkörper ist ein Diamant in form einer Pyramide mit quadratischer Grundfläche und mit einem festgelegten Winkel von 136° zwischen den gegenüberliegenden Flächen. Die Pyramide wird mit einer Kraft F (N) in die Probe eingedrückt und für 1 Minute gehalten. Durelon, Aqualox und Carboco wurden mit einer Prüfkraft von 1,2 kg belastet. Die Probe muss eine Oberflächenbearbeitung aufweisen, die

eine exakte Messung der Eindruckdiagonale gestattet, d.h. die Oberfläche muss glatt, eben, frei von Schmutz, Fremdkörper und Fett sein.

Im Folgenden können die Eindruckdiagonalen (d_1 und d_2) mittels eingebautes Okulars an insgesamt 3 Stellen eines jeden Probekörpers gemessen, ihr Mittelwert gebildet (d) und die Vickershärte errechnet werden. Die im Okular sichtbaren Messlinien haben einen festen Abstand zueinander (Skalenwert a), wobei ein Abstand variabel ist (Skalenkonstante b). Das Produkt der Anzahl der ganzen Messlinienabstände und dem Skalenwert a addiert mit dem Produkt aus Zahlenwert der Skala und der Skalenkonstante b ergibt die Diagonale $d_{1,2}$. Dabei sollte der Objektivabstand zur Probe stets 1,8 mm betragen. Da Skalenwert a und Skalenkonstante b von der gewählten

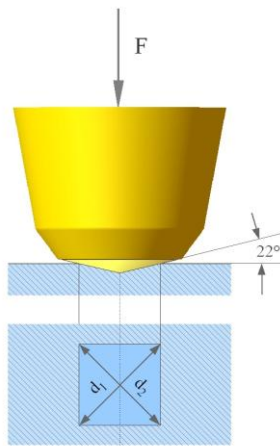


Abbildung 5: Vickershärte Prüfverfahren
(<http://de.wikipedia.org/wiki/Härte>)

Gesamtvergrößerung abhängen und diese immer mit 200x (Objektiv-Vergrößerung 20x) gewählt wurde, ergab sich für Skalenwert $a = 0,05$ mm und für Skalenkonstante $b = 0,001$ mm.

Die Vickershärte (HV) wurde mit folgender Formel berechnet:

$$HV = \frac{0,102 F}{d^2 \cos 22^\circ} = \frac{0,189 F}{d^2}$$

F – Prüfkraft, d – Länge der Diagonale des quadratischen Eindringkörpers

Es gilt also: Je kleiner der Eindruck desto größer die Härte. Abhängig ist die gemessene Härte von der Kraftanstiegsgeschwindigkeit, der Belastungsdauer und der Prüfkraft.

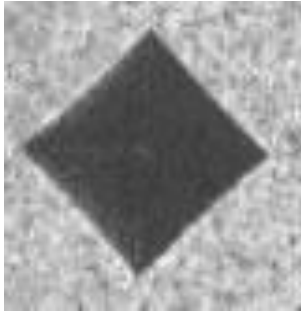


Abbildung 6 A: Eindruck der Diamantpyramide
(<http://aluminium.matter.org.uk/content/html/GER/default.asp?catid=150&pageid=2144416429>)



Abbildung 6 B: Zwick-Härteprüfgerät der Firma Zwick (Ulm, D)(Foto)

3.5 Die Thermoanalyse



Abbildung 7: DTA Gerät von Firma Netzsch (Foto)

Hier befinden sich in einem Ofen auf einer wärmeleitfähigen Platte zwei symmetrisch angeordnete Schmelztiegel, von denen der eine die Probe und der andere die Vergleichssubstanz (in dieser Arbeit als Referenzprobe diente ein leerer Tiegel) enthält. Die Thermosensoren sind entweder in der wärmeleitfähigen Platte oder auf ihre Oberfläche positioniert. Um Ungenauigkeiten in Bezug auf die Messungen zu vermeiden

ist es wichtig, dass sowohl die Schmelztiiegel als auch die Sensoren immer dieselbe Stelle einnehmen (G.Höhne, 2003). Gemessen wird die Temperatur und der zeitliche Verlauf der Vergleichssubstanz und der Probe, sowie die Differenz zwischen den beiden, wobei die Aufheiz- und die Abkühlgeschwindigkeit so gewählt wird, dass die Temperatur der Vergleichssubstanz sich linear mit der Zeit verändert.

Ist das Gefüge der Probe und der Vergleichssubstanz identisch, ergeben sich nahezu gleiche Wärmestromgeschwindigkeiten. Liegt bei der Probe eine exotherme Reaktion vor, so liegt die Temperatur über der der Vergleichssubstanz, bei einer endothermen Reaktion folglich darunter (v. J. Griffin).

3.5.1 Probenherstellung

Die entsprechend abgewogenen Proben (Analysewaage Typ R160P, Fa. Satorius, Göttingen) wurden in offene Aluminiumprobetiegel (Höhe 2 mm, Durchmesser 5 mm der Fa. Netzsch, Selb, D) gegeben. Neben den gehärteten Zementen wurden die einzelnen Komponenten wie Pulver und Flüssigkeit getrennt voneinander betrachtet.

3.5.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Die Proben wurden nach 24 Stunden einem dynamischen Temperaturprogramm von -100°C bis 300°C ausgesetzt, das mit einer Heizrate von 10°C pro Minute arbeitete.

Das Differenzkalorimeter DSC 204 F1 Phoenix der Firma Netzsch (Selb/Bayern, D) wurde mit einem Computer gekoppelt, der die Messungen aufzeichnete. Exotherme Reaktionen wurden mit einem nach oben gerichteten Peak angezeigt. Die Kalibrierung erfolgte nach Herstellerangaben.

Bei der Durchführung wurde die Probe mit einer Pinzette in die vorgesehene Aussparung auf der Wärmestromscheibe gesetzt. Die zweite Aussparung wurde mit einem Referenztiiegel belegt. Im Anschluss daran wurde das Gerät verschlossen, die Probe unter Zuhilfenahme von flüssigem Stickstoff (Fa. Linde, Höllriegelkreut, D) auf -100°C herabgekühlt und dann in 10°C/min Schritten bis auf 300°C aufgeheizt.

4. Ergebnisse

4.1 Verschleiß beim Drei-Medien-Abrasionsversuch

In Abbildung 8 ist das Ergebnis des Dreimedienabrasionstests für Durelon, Aqualox und Carboco unter verschiedenen Mischungsverhältnissen nach 15.000 Belastungszyklen dargestellt. Für Durelon und Aqualox kann festgestellt werden, dass je höher der Pulveranteil in der Mischung, desto geringer die Abrasion. Bei Durelon sind im Verhältnis 1:1 die Verschleißwerte ca. 2x höher als im Verhältnis 3:1. Bei Aqualox sind die Verschleißwerte im Verhältnis 2,7:1 ca. 3x höher als im Verhältnis 8,3:1. Zwischen den Verhältnissen von Carboco lässt sich keine statistisch signifikante Differenz feststellen.

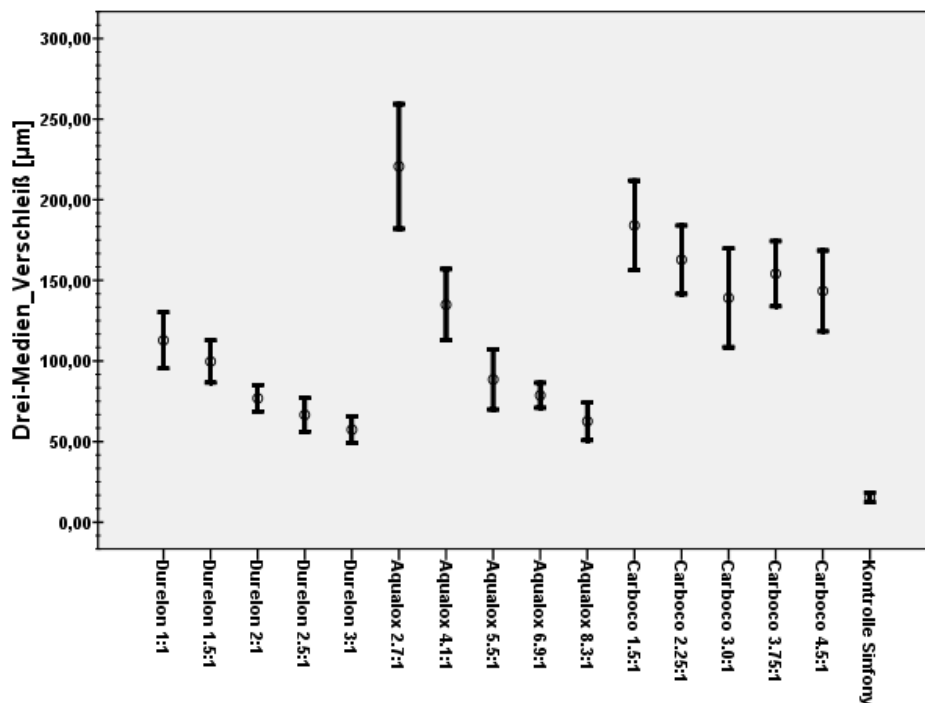


Abbildung 8: Drei-Medien-Verschleiß von Durelon, Aqualox und Carboco nach 15.000 Belastungszyklen.

In Abbildung 9 zeigt die Grafik die Ergebnisse der Drei-Medien-Verschleißmessung mit der ACTA Abrasionsmaschine von Aqualox und Carboco unter verschiedenen Mischungsverhältnissen nach 15.000 und 20.000 Belastungszyklen. Bei beiden Zementen ist die Abrasion mit der Größeren Belastung höher, wobei bei Aqualox diese Konsequenz ausgeprägter erscheint. Bei Aqualox sind im regulären Verhältnis 5,5:1 die Verschleißwerte bei 20.000 Zyklen ca. 2,2x höher als bei 15.000 Zyklen. Bei Carboco im regulären Mischungsverhältnis 3,0:1 sind die Verschleißwerte bei 20.000 Zyklen ca. 1,3x höher als bei 15.000 Zyklen.

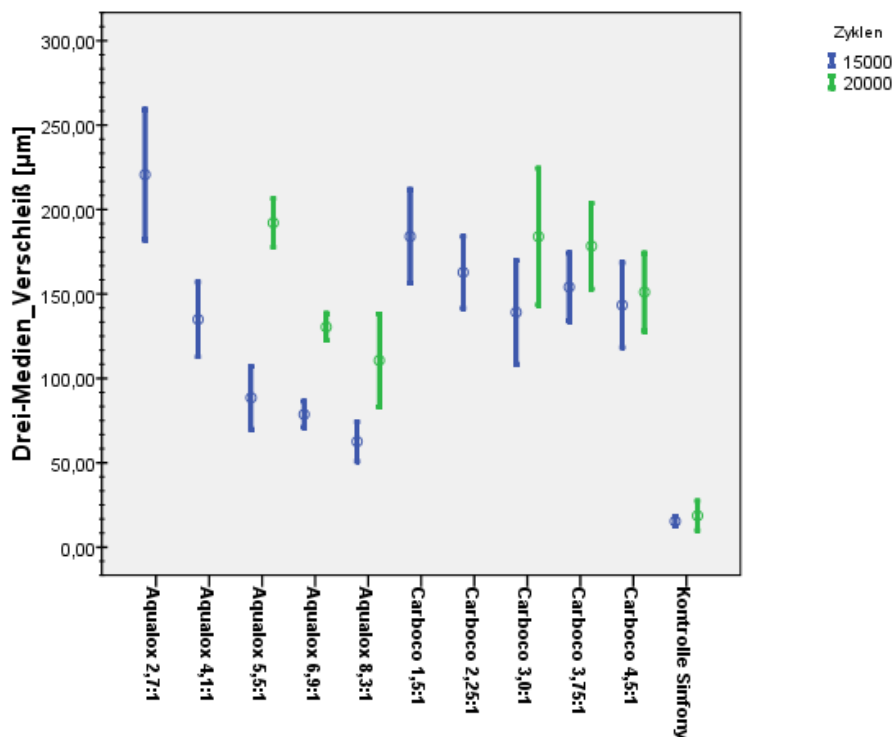


Abbildung 9: Drei-Medien-Verschleiß von Aqualox und Carboco nach 15.000 und 20.000 Belastungszyklen.

In Abbildung 10 sind die Verschleißdaten der verschiedenen Mischungsverhältnisse 1:1, 1,5:1, 2:1, 2,5:1 und 3:1 von Durelon nach 15.000 und 50.000 Belastungszyklen in der ACTA-Abrasionsmaschine graphisch dargestellt. Nach 15.000 Zyklen lagen die Mittelwerte im Bereich von 60-120 µm. Der Verschleiß der obig angeführten Mischungen stieg bei 50.000 Zyklen ungleichmäßig an, wobei der geringste Verschleiß bei dem Mischungsverhältnis 3:1 und die höchste mittlere Verschleißrate bei dem Mischungsverhältnis 1:1 lag.

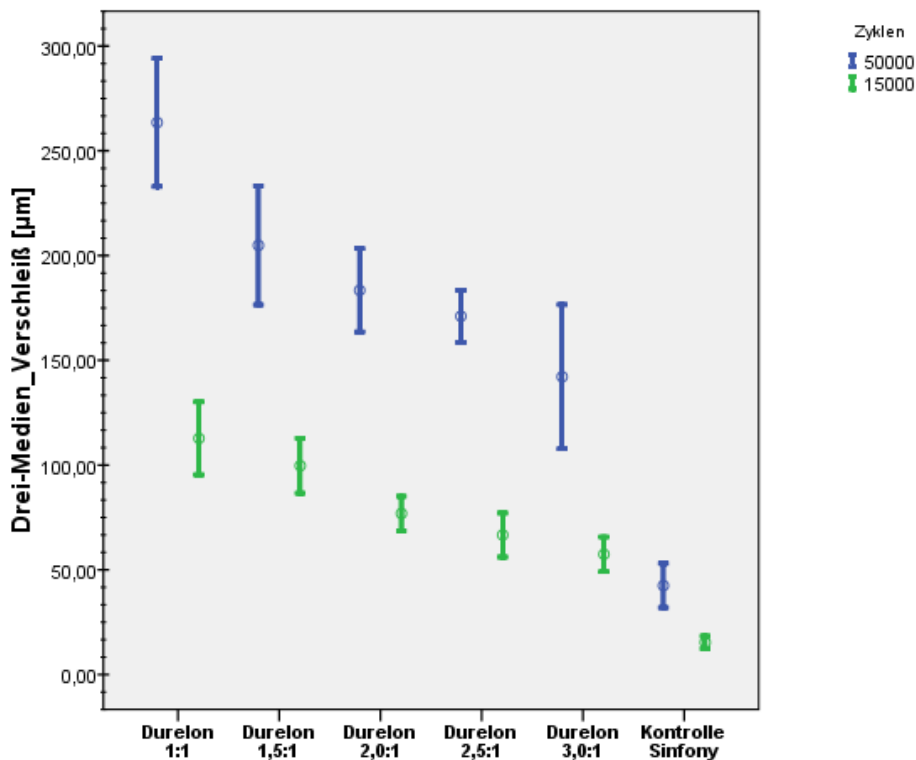


Abbildung 10: Drei-Medien-Verschleiß von Durelon nach 15.000 und 50.000 Belastungszyklen.

4.2 Vickershärte

In Abbildung 11 sind die Ergebnisse der Härtemessung nach Vickers für Durelon, Aqualox und Carboco grafisch dargestellt. Zu erkennen ist ein expositioneller Anstieg der Kurven mit steigendem Pulveranteil im Mischungsverhältnis, der bei Durelon und Aqualox ausgeprägter als bei Carboco ist. Alle Werte liegen im Bereich zwischen 8-42 Mpa.

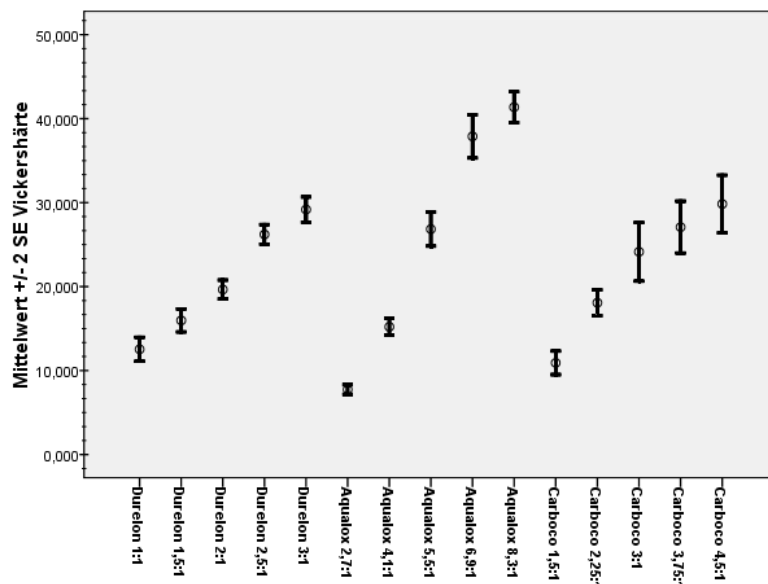


Abbildung 11: Vickers-Härte von Durelon, Aqualox und Carboco unter verschiedenen Mischungsverhältnissen nach 24h trockener Lagerung bei Raumtemperatur.

In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der Härteprüfung nach Vickers für Aqualox beim regulären Mischungsverhältnis von 5,5:1 graphisch dargestellt. Der Zement wurde mit dem destillierten Wasser (AW) und Leitungswasser (LW) angemischt. In den beiden Versuchen wurden vergleichbare Werte gemessen, obwohl es erwartet wurde, dass die Verunreinigungen des Leitungswassers die Härte des Zements beeinflussen können.

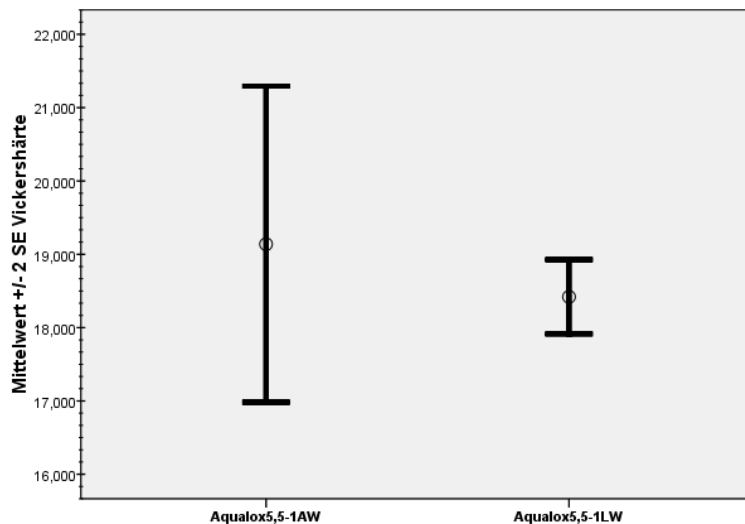


Abbildung 12: Vickers-Härte von Aqualox angemischt mit destilliertem Wasser (AW) und Leitungswasser (LW) im regulären Mischungsverhältnis 5,5:1 nach 24h trockener Lagerung bei Raumtemperatur.

4.3 Differenzthermoanalyse (DTA)

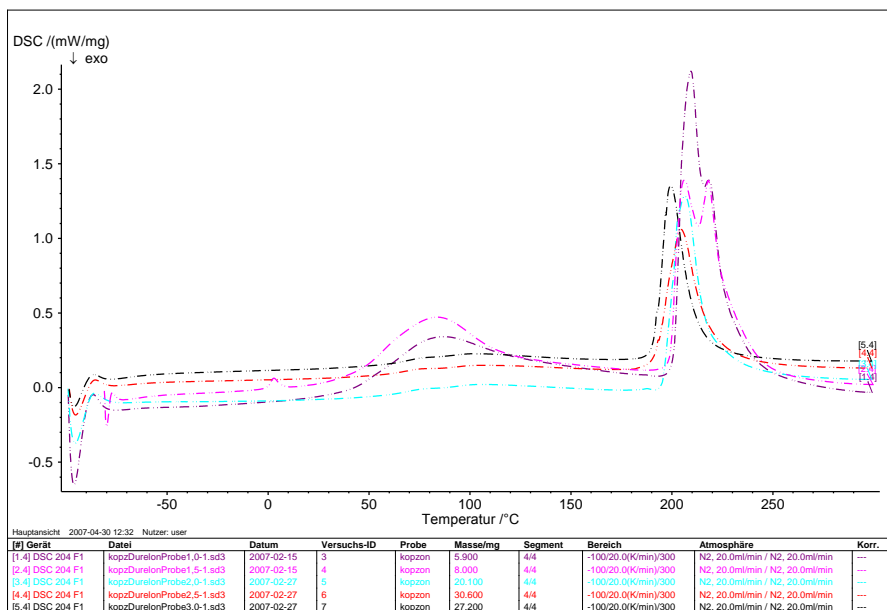


Abbildung13: DTA Kurven von Durelon in verschiedenen Mischungsverhältnissen. Der differentielle Wärmefluss in bzw. aus der Probe wurde gegen das Referenzmaterial als Funktion der Proben temperatur erfasst. Innerhalb der Proben freigesetzte Wärme (exotherme Reaktion) wurde durch einen auf der y-Achse nach oben gerichteten Peak angezeigt.

In Abbildung 13 ist eine DTA Auswertung für Durelon zu sehen. Die Proben wurden jeweils nach 24 Stunden trockener Lagerung bei Raumtemperatur gemessen. Erkennbar ist, dass die Kurven in den Mischungsverhältnissen 1:1 und 1,5:1 die zusätzlichen Peaks im Temperatur Bereich 50-100°C zeigen. Außerdem treten bei diesen beiden Mischungsverhältnissen die größten Peaks auf. Je weniger Pulver in der Mischung vorhanden ist, desto höher ist der Peak.

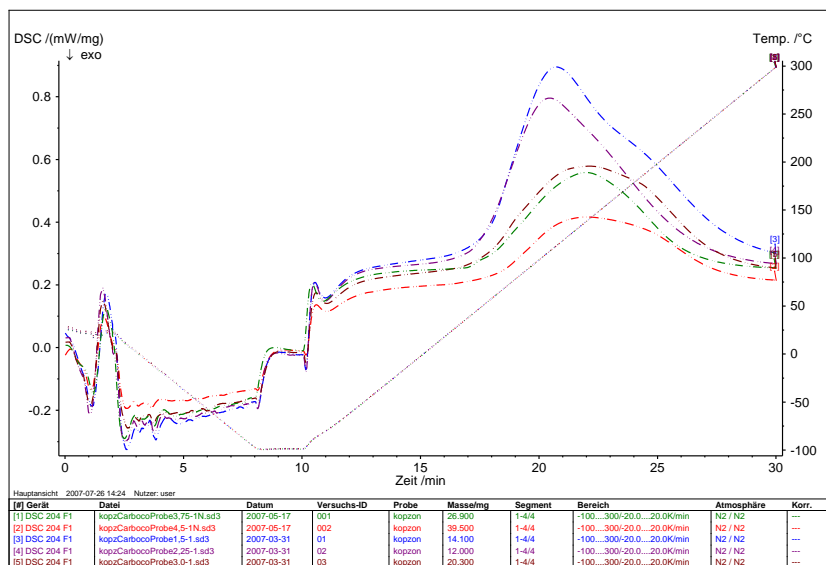


Abbildung 14: DTA Kurven von Carboco in verschiedenen Mischungsverhältnissen. Der differenzielle Wärmefluss in bzw. aus der Probe wurde gegen das Referenzmaterial als Funktion der Proben temperatur erfasst. Innerhalb der Proben freigesetzte Wärme (exotherme Reaktion) wurde durch einen auf der y-Achse nach oben gerichteten Peak angezeigt.

In der Abbildung 14 sind die DTA Kurven für Carboco zu sehen. Sie zeigen für alle Mischungsverhältnisse einen ähnlichen Verlauf. Je weniger Pulver in der Mischung vorhanden ist, desto höher ist der Peak. Dies gilt sowohl für endotherme, wie auch für exotherme Reaktionen.

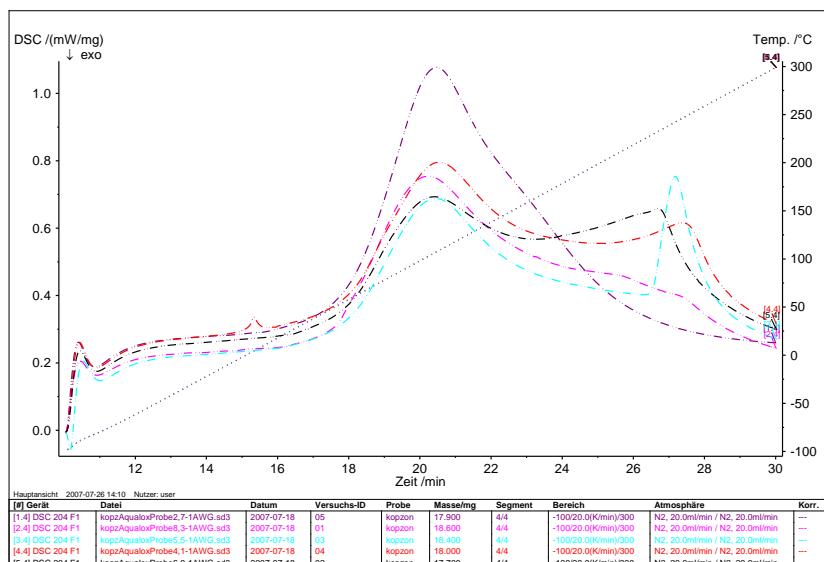


Abbildung 15: DTA Kurven von Aqualox in verschiedenen Mischungsverhältnissen. Der differenzielle Wärmefluss in bzw. aus der Probe wurde gegen das Referenzmaterial als Funktion der Proben temperatur erfasst. Innerhalb der Proben freigesetzte Wärme (exotherme Reaktion) wurde durch einen auf der y-Achse nach oben gerichteten Peak angezeigt.

In Abbildung 15 wird DTA Auswertung für Aqualox graphisch dargestellt. Die Kurven zeigen für alle Mischungsverhältnisse einen unterschiedlichen Verlauf. Im Mischungsverhältnis 2,7:1 tritt der größte Peak auf. Die Mischungsverhältnisse 5,5:1, 6,9:1 und 8,3:1 weisen die zusätzlichen Peaks zwischen den 26. und 28. Minuten der Versuchsdurchführung auf.

5. Diskussion

Befestigungszemente sind in der Mundhöhle ständigen Kaubelastungen ausgesetzt und müssen diesen über mehrere Jahre hinweg standhalten. Bei diesen Belastungen kommt es abhängig von den mechanischen Eigenschaften des jeweiligen Zements von elastischen bis zu plastischen Verformungen (Oilo, 1978). Sind die Belastungen für den Zement zu hoch, kann es von Mikrorissen, in denen sich Bakterien ansammeln, bis zum Loslösen von Kronen kommen (Chun Li, 1999; Irie, 2001).

Die meisten Testergebnissen bezüglich der klinischen Halbwertszeit und der mechanischen Eigenschaften von Befestigungszementen resultieren aus Versuchen, die unter idealen Bedingungen und Einhaltung der vorgeschriebenen Mischungsverhältnisse gewonnen wurden (Fleming, 1999; Rosenstiel, 1998). Bislang wurden noch keine Untersuchungen auf Veränderungen der physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften von Carboxylatzementen durchgeführt.

Da in vielen Praxen jedoch keine Kapselsysteme verwendet werden, sind Abweichungen von den vorgeschriebenen Mischungsverhältnissen zwangsläufig die Folge. Abweichungen werden zum einen verursacht durch Dosierhilfen, wobei in den Vorversuchen Dosierabweichungen von bis zu 25% gemessen wurden oder zum anderen durch die je nach Person stark variierenden und meist nach Gefühl durchgeführten Mischungstechniken von Pulver/Flüssigkeit oder Paste/Paste (Fleming, 1999; Fleming, 2003). Auch die Konsistenz der abzumessenden Komponenten hat einen Einfluss auf die Mischungsabweichung: Destilliertes Wasser in den Vorversuchen ließ sich viel präziser dosieren, als visköse Polyacrylsäure.

5.1 Diskussion der Methodik

5.1.1 Verschleiß

Dentale Werkstoffe verschleifen in Form von Abrasion oder Attrition (Pelka, 1996). Die Abrasion entsteht durch das zwischen zwei Körpern befindliche Medium. Hierbei kann es sich zum Beispiel um Zahnpasta oder Speisebrei handeln (De Gee, 1996). Von Attrition spricht man, wenn beim Schluckvorgang oder beim Zusammenbeißen direkter Kontakt zwischen zwei Okklusalfächen entsteht. Da die Zementschicht zwischen Zahn und Kronenrand selten Belastungen durch direkten Zahnkontakt ausgesetzt ist, findet meist eine Abrasion statt. Deswegen wurde für diese Untersuchung der Drei-Medien-Abrasionsversuch gewählt, der ausführlich von De Gee beschrieben wird (De Gee, 1994). Als Abrasionsmedium wurden bisher Hirse und Reis in unterschiedlichen Mischungen (De Gee, 1986, 1994, 1996; Pallav, 1988, 1993) bzw. Suspensionen aus Mohnsamen (Finger, 1987) verwendet. Eine Kombination von gemahlenen Hirsesamen und normierten PMMA-Partikeln ergaben in früheren Versuchen einen Anteil von mehr als 30% PMMA-Kügelchen, laut den Angaben De Gees ein „unrealistisches Ranking“ der Kompositmaterialien. Da bei reinen Hirsesuspensionen (De Gee, 1986) Oberflächenauflagerungen beobachtet wurden, änderte Pallav (Pallav, 1993) das Abrasionsmedium erneut. Als Standardsuspension wird eine Mischung aus 120 g weißem Reis, 30 g Hirsesamenschalen und 275 ml Wasser empfohlen (Pallav, 1993). Schnabel (Schnabel, 1995) und Bauer (Bauer, 1995) wiesen nach, dass es erforderlich ist, die Hirsesuspension in der ACTA-Maschine zu standardisieren, da der Verschleiß von der Ausgangskornverteilung der Hirsepartikel beeinflusst wird. Selbst zwischen verschiedenen Hirsechargen wurden Verschleißunterschiede bis zu 100% festgestellt (De Gee, 1986).

Pelka wies ebenfalls mit zwei unterschiedlichen Abrasionsmedien, Hirse und Hirse- Al_2O_3 , einen eindeutigen Zusammenhang zur Abrasionsrate nach (Pelka). Auch bestätigen Untersuchungen in diesem Bereich durch unsere Klinik diese Ergebnisse (Rosentritt, 2002). Ein Vergleich der Standardhirsemischung mit einer Suspension aus Mohnsamen ergab für letztgenanntes Medium eine den klinischen Verhältnissen nicht mehr gerechtfertigte Verschleißrate (Rosentritt, 2003). Deshalb wurde in dieser Arbeit die bewährte Standardmischung von Pallav (Pallav, 1993) verwendet.

In den Versuchen diente das Verblendmaterial von Sinfony als Referenzmaterial. Es hat sich aufgrund seiner labortechnischen Verarbeitung und der damit einhergehenden gleichbleibenden Qualität bereits als Vergleichsstandard für Verschleißuntersuchungen in der ACTA-Versuchsanordnung bewährt.

Die Ergebnisse des Abrasionsversuches wurden durch das Oberflächen-Tastschnittverfahren ermittelt, welches in der Lage ist, genormte und auch nicht genormte Oberflächenkennwerte zu berechnen und zur Anzeige zu bringen. Des weiteren kann mit Hilfe eines Schreibers und Protokolliergerätes das vergrößerte Abbild der Oberfläche, das alle Profilinformationen enthält, registriert und ein Messprotokoll erstellt werden. Das Oberflächen-Tastschnittgerät ermöglicht nicht nur die Messung der Rauheit, sondern auch der Welligkeit und Formabweichung. Weiterhin können Abweichungen von einer Größenordnung bis zu 1000 μm gemessen werden (Sander, 1989). Als nachteilig anzusehen ist, dass die Ermittlung der Oberflächenkennwerte aus einem zweidimensionalen Profilschnitt erfolgt, obwohl die Oberfläche dreidimensional ist. Des weiteren werden die Oberflächenkennwerte nur aus Teilbereichen der Oberfläche errechnet. Die Messstrecken betragen je nach Rillenabstand und Rauheitsgröße 0,4 bis 40 mm. Als weitere Nachteil kann gesehen werden, dass die untere Grenze der noch erfassbaren Abweichungen weitgehend durch die Geometrie der Spitze bestimmt wird. Da allgemein der Öffnungswinkel von mechanisch bearbeiteten Oberflächen größer als 120° ist, sind bei einem Tastspitzenradius von 5 μm Rautiefenmessungen von $R_z > 1 \mu\text{m}$ ohne Probleme möglich. Jedoch sind Profilverzerrungen bei feineren Oberflächen, deren Rauhtiefe $R_z < 1 \mu\text{m}$ ist, sowie bei Oberflächen mit steileren Profilflanken (Risse, Poren und ähnliches) nicht vermeidbar (Sander, 1989).

Somit erlaubt die Auswertung der Ergebnisse des Abrasionsversuches bei feinen und ungünstigen Oberflächenprofilen lediglich einen Vergleich zwischen den in dieser Arbeit verwendeten Carboxylatzementen.

5.1.2 Vickers Härteprüfverfahren

Bei der Härtemessung handelt es sich um ein Werkstoffprüfverfahren zur Bestimmung der plastischen Verformung. Je tiefer der Messkörper in das Material einsinken kann, desto weicher ist es. Ursprünglich wurde die Härteprüfung zur Ausmessung von Metallen entwickelt. Werden weiche Materialien (z.B. Kunststoffe) gemessen, muss beachtet werden, dass der Eindruck sich teilweise elastisch zurückstellen kann. Wird der kleinere Eindruck vermessen, ergeben sich zu große Härtewerte. Außerdem kann es zu einer Streuung der Werte kommen, wenn der Prüfkörper wechselnd in die relativ weiche Kunststoffmatrix und auf die festen Füllpartikel trifft (Eichner, 1985). Daher wurden jeweils drei Messungen an unterschiedlichen Probekörpern durchgeführt.

5.1.3 Thermische Analyse

In der Industrie werden thermische Analysemethoden schon seit geraumer Zeit als Mittel zur Qualitätssicherung eingesetzt (Kaisersberger 1990, Möhler 1991, Rahner 1994). So werden an Rohstoffen und Endprodukten aufwendige thermische Analysen durchgeführt, um aus den Ergebnissen Rückschlüsse auf die einzelnen Verarbeitungsschritte ziehen zu können (Möhler, 1991).

Da dentale Werkstoffe im Mund täglich einer Vielzahl von mechanischen, chemischen und thermischen Einflüssen ausgesetzt sind, liegt die Schlussfolgerung nahe, die thermische Analyse als Mittel der Qualitätssicherung auch für den Bereich dentaler Werkstoffe einzusetzen. Neben der obig aufgeführten Qualitätssicherung dient sie auch zur Auswertung von der Nachhärtung als Funktion von Temperatur und Zeit, zur Auswertung von chemischen und physikalischen Effekten, die mit einer Wärmeänderung verbunden sind, zur Bestimmung des Vernetzungsgrades von Kunststoffen und zur Reinheitsbestimmung. Die Vorteile der Thermischen Analyse sind der schnelle rechnergestützte Messablauf und die einfache Probenvorbereitung. Weitaus schwieriger gestaltet sich die Interpretation der thermoanalytischen Kurven. Werden zum Beispiel Artefakte, die durch Änderungen der Umgebungstemperatur oder durch mechanische Erschütterungen entstehen können (Riesen, 1987), nicht als solche erkannt, kann dies zu einer falschen Interpretation des Ergebnisses führen. Weitere Fehler können bei der Versuchsvorbereitung unterlaufen. Anzuführen sind hier das falsche Abwiegen des Probenmaterials, das Verwenden von verunreinigtem Material oder das Unterlassen der vom Hersteller geforderten Vorbehandlungen der Proben. Eine sorgfältige Temperaturkalibrierung, sowie Einstellung der Heizrate ist bei den Versuchs-

durchführungen insofern von großer Bedeutung, da Fehleinstellungen negative Auswirkungen auf die Erhärtungsvorgänge der Zemente haben. Wichtig ist auch die richtige Wahl des Probentiegels (Aluminium statt Kupfer), da es sonst zu Reaktionen zwischen Probenmaterial und Tiegel kommen kann. Insgesamt ist zu sagen, dass Schwankungen des Messergebnisses zum einen von der Qualität des Meßsystems und zum anderen von der Kenntnis der Auswirkung verschiedener Parameter auf die Probenreaktion bestimmt werden (Hemminger, 1989).

Außerdem sollte man sich immer darüber im Klaren sein, dass es sich bei der Verwendung der thermischen Analyse um vergleichende Messungen handelt.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

5.2.1 Verschleiß

Generell wurde erwartet, dass sich die Zementeigenschaften mit Zunahme des Flüssigkeitsvolumens verschlechtern. Beim Drei-Medien-Abrasionsversuch stieg die Abnutzung der Carboxylatzemente mit zunehmendem Flüssigkeitsgehalt. Dies bestätigt die Theorie, dass Füller (Pulver) die Zementmatrix gegen Abrasion schützen (Bayne, 1992). Ähnlich wie bei Füllungskompositen reduziert ein höherer Pulvergehalt die Abnutzung. Eine weitere Erklärung für die verstärkte Abrasion könnte darin zugrunde liegen, dass bei Mischungen mit erhöhtem Flüssigkeitsgehalt selbst nach 24 Stunden die Abbindereaktionen nicht abgeschlossen sind. Belegt wird diese Vermutung einerseits durch die in den DTA-Kurven ersichtlichen exothermen Peaks und andererseits durch die hohen Abrasionswerte, obwohl der Versuch erst nach Ablauf von 24 Stunden durchgeführt wurde.

Zwischen den einzelnen Testmaterialien wurden deutliche Unterschiede im Verschleißverhalten festgestellt. So konnte lediglich bei Durelon der Versuch über 50.000 Belastungszyklen stattfinden, bei Aqualox und Carboco stieg nach spätestens 20.000 Zyklen der Verschleiß so stark an, dass die Messung technisch nicht mehr durchführbar war.

Carboco zeigt sich tolerant gegenüber Variationen im Anmischverhältnis. Änderungen von bis zu 50% wurden ohne größere Unterschiede beim Drei-Medien-Verschleiß gezeigt.

Aqualox zeigt bei einer Erhöhung des Flüssigkeitsanteils um 50% eine signifikante Verminderung des Abrasionwiderstandes. Dies unterstützt die Theorie von Bayne (Bayne, 1992).

Bei Durelon führt die Erhöhung des Flüssigkeitsvolumens in der Mischung zum gleichmäßigen Anstieg der Verschleißrate.

5.2.2 Vickers Härteprüfverfahren

In dieser Messung wurde auch erwartet, dass mit höherem Pulveranteil die Werte steigen. Bei allen untersuchten Materialien ist dies deutlich erkennbar. Ebenfalls lässt sich feststellen, dass eine Erhöhung des Flüssigkeitsanteils bei Aqualox und Carboco stärkere Auswirkungen hat, als eine Erniedrigung.

Während 25% mehr Pulveranteil bei Aqualox zu einer Steigerung der Härte um 36% führt, wird durch eine Verminderung des Pulveranteils um 25% eine Verminderung der Härte um 44% erreicht. Bei Carboco betrugen die Werte in der ähnlichen Situation 17% bzw. 26%.

Bei Durelon wurde ganz Gegenteil festgestellt: Die Erhöhung des Pulveranteils hat stärkere Auswirkungen, als eine Erniedrigung. Während 25% mehr Pulveranteil zu einer Steigerung der Härte um 35% führt, wird durch eine Verminderung des Pulveranteils um 25% nur eine Verminderung der Härte um 18% erreicht. In diesem Verhalten ist Durelon dem Harvard Zement ähnlich (Trempler, 2008).

Das Anmischen von Aqualox im regulären Mischungsverhältnis 5,5:1 mit dem Leitungs- bzw. destilliertem Wasser hat zu keinen signifikanten Änderungen bezüglich der Vickers-Härte geführt.

5.2.3 Thermische Analyse

Die DTA Analyse für die in dieser Arbeit untersuchten Carboxylatzemente liefert eine Begründung für die Ergebnisse der angeführten Versuche. Zu erkennen ist, dass mit steigendem Flüssigkeitsgehalt die Vernetzung sinkt, also die Höhe des Peaks steigt. Dies kann die höhere Löslichkeit der Zemente mit höherem Flüssigkeitsgehalt erklären (Osborne, 1991). Offen bleibt die Frage, ob die Reaktionen mit mehr Flüssigkeit nur langsamer verlaufen und am Ende der Aushärtung die gleichen mechanischen Eigenschaften vorhanden sind, oder ob generell geringere Werte erreicht werden. Nichtsdestotrotz sollte die Reaktion so schnell wie möglich ablaufen. Sobald die Restauration eingesetzt ist, besteht die Gefahr der Mikrorissbildung und der Bakterieninvasion. Die langfristige Haltbarkeit ist damit in Frage gestellt, da Sekundärkaries eine der häufigsten Ursachen des frühzeitigen Verlustes der prothetischen Versorgung ist (De Backer et al, 2006). Ob die Biokompatibilität des Zementes durch die anfänglich unvollständige Reaktion beeinflusst wird, kann in diesem Fall nicht

ausgesagt werden. Sicher ist jedoch, dass durch mehr Flüssigkeit die Säurebelastung erhöht wird. Es gibt Untersuchungen, die darauf hinweisen, dass die Pulpatoxizität primär von der freien Säure ausgeht (Grund, Raab 1990(1)) und damit Abweichungen zu einer Toxizitätssteigerung führen (Grund, Raab 1990(2)).

Das Problem dieser Studie liegt zum einen darin begründet, dass man sie nicht direkt auf die klinische Situation übertragen kann und zum anderen, dass noch keine Langzeitstudien über Zementierfehler vorliegen, die einen Ausblick darüber geben könnten, ob und inwiefern sich Abweichungen von den vorgeschriebenen Mischungsverhältnissen bei Zementen klinisch auswirken. Unbestritten ist, dass festsitzender Zahnersatz einen wichtigen Platz in der Zahnmedizin einnimmt. Bisherige Studien bezüglich der Langlebigkeit von festsitzendem Zahnersatz ergaben, dass die Hauptgründe für Ausfälle zum einen Karies und zum anderen Abzementierung waren (De Backer, 2006). In Kombination waren beide für 61% der Ausfälle verantwortlich. Insofern ist es wichtig, abzuklären, ob der Grund für die Ausfälle in den Abweichungen von den vorgeschriebenen Mischungsverhältnissen zu suchen ist. Um letztlich eine eindeutige Aussage darüber treffen zu können, ab wann sich Mischungsfehler beim Zementieren klinisch negativ auswirken, wäre es empfehlenswert, einen weiteren Versuch durchzuführen, in dem in einem Kausimulator mit dem korrekten und falschem Mischungsverhältnis zementierte Kronen einer mehrjährigen Belastung ausgesetzt werden. Danach werden die Probekörper auf Randqualität und Bruchbelastung getestet.

6. Zusammenfassung

Der Langzeiterfolg einer prothetischen Versorgung ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Die Gründe für Misserfolge sind sehr unterschiedlich und reichen von Materialermüdungen bis hin zu Verlusten durch Zementierfehler. Retentionsverlust ist eine häufige Komplikation bei festsitzenden Restaurationen (Hoffman, 2001; De Backer, 2006), wobei es die Aufgabe des Befestigungszementes ist, eine gute Retention zwischen präpariertem Zahn und Restauration herzustellen (Rosenstiel, 1998).

Ziel dieser Arbeit war es, festzustellen, ob und inwieweit die mechanischen Eigenschaften von Polycarboxylatzementen auf Abweichungen vom vorgeschriebenen Anmischverhältnis reagieren. Dazu werden drei Vertreter dieser Klasse (Durelon, Aqualox und Carboco) getestet.

Obwohl allgemein bekannt ist, dass sich durch Fehler während des Mischungsvorganges die Materialeigenschaften der Zemente verschlechtern, gibt es bislang nur wenige Untersuchungen, die sich mit diesem Thema befassen. Nach Durchführung dieser Studie lässt sich sagen, dass Abweichungen vom vorgeschriebenen Mischungsverhältnis bei den getesteten Zementen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften mit sich bringen können. Das Ausmaß der Veränderungen ist vom Zement abhängig.

Das Verschleißverhalten wurde mit Hilfe des Drei-Medien-Abrasionsversuchs untersucht. Der zeitliche Aspekt der Verschleißdaten wurde durch eine Datenerhebung nach 15.000, 20.000 und 50.000 Belastungszyklen berücksichtigt.

Um Veränderungen bezüglich der Härte festzustellen wurde die Härteprüfung nach Vickers durchgeführt.

Des Weiteren wurde thermische Analyseverfahren mit Hilfe der DTA durchgeführt, mit der die Einblicke in der Aushärtung der Zemente gewonnen werden konnten. Grundsätzlich wurde erwartet, dass mit steigendem Pulveranteil die mechanischen Eigenschaften der Carboxylatzemente steigen.

Beim Drei-Medien-Abrasionsversuch stieg die Abnutzung von allen untersuchten Zementen mit zunehmendem Flüssigkeitsgehalt. Bei Aqualox wurde dies am größten ausgeprägt.

Bei Vickers Härteprüfverfahren wurde ebenfalls festgestellt, dass mit höherem Pulveranteil die Werte steigen. Außerdem lässt sich feststellen, dass eine Erhöhung des Flüssigkeitsanteils bei Aqualox und Carboco stärkere Auswirkungen bezüglich der Vickers Härte hatte, als eine Erniedrigung. Bei Durelon wurde ganz Gegenteil festgestellt: Die Erhöhung des Pulversanteils stärkere Auswirkungen aufwies, als eine Erniedrigung. In

diesem Verhalten ist Durelon dem Harvard Zement ähnlich (Trempler, 2008). Bezüglich Anmischen von Aqualox mit dem Leitungs- bzw. destilliertem Wasser konnte kein Unterschied festgestellt werden.

Durch die DTA wurde bestätigt, dass mit dem erhöhten Flüssigkeitsgehalt die Proben deutlich größeren Enthalpieunterschied zeigten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch Abweichungen von den vorgeschriebenen Mischungsverhältnissen bei den getesteten Carboxylatzementen Verschlechterung bezüglich der mechanischen Eigenschaften aufreten können. Um letztlich jedoch eine eindeutige Aussage darüber treffen zu können, ab wann und inwieweit sich in der zahnärztlichen Praxis Mischungsfehler beim Zementieren klinisch negativ auswirken, wäre es empfehlenswert, weitere Studien anzustellen. Möglich wäre es eine im Kausimulator durchgeführte Untersuchung der Brucheigenschaften von Kronen, die mit korrekten und fehlerhaften Mischungsverhältnis zementiert wären, nach fünfjähriger Belastungszeit.

7. Literaturverzeichnis

1. Bauer CM, Kunzelmann KH, Hickel R: Simulierter Nahrungsabrieb von Kompositen und Ormoceren.
Dtsch Zahnärztl Z 1995;50:635
2. Bayne SC, Taylor DF, Heymann HO: Protection hypothesis for composite wear.
Dent Mater 1992;8:305
3. Behr M, Rosentritt M, Mangelkramer M, Handel G: The influence of different cements on the fracture resistance and marginal adaptation of all-ceramic and fiber-reinforced crowns.
Int J Prosthodont 2003;16:538-42
4. Behr M, Rosentritt M, Lohrer H, Handel G: Effect of variations from the recommended powder/liquid ratio on some properties of resin-modified cements.
Acta Odontologica Scandinavica 2006;64:214-20
5. Behr M, Rosentritt M, Regnet T, Lang R, Handel G: Marginal adaptation in dentin of a self-adhesive universal resin cement compared with well-trying systems.
Dent Mater 2004;20:191-7
6. Bergenholz G, Cox CF, Loesche WJ, Syed SA: Bacterial leakage around dental restorations: its effect on the dental pulp.
J Oral Pathol 1982;11:439
7. Billington RW, Williams JA, Pearson GJ: Variation in powder/liquid ratio of a restorative glass-ionomer cement used in dental practice.
Br Dent J. 1990;22:164-7
8. Braem M, Davidson CL, Van Doren V, Vanherle G, Lambrechts P: The relationship between test methodology and elastic behaviour of composites.
Journal of Dental Research 1987;66:1036
9. Bruce J. Crispin, Moderne Ästhetische Zahnheilkunde, Grundlagen für die Praxis, 1998 Quintessenz Verlags-GmbH, Berlin
10. Bruce WL, Stevens L: Strength properties of three zinc phosphate cements mixed to two different consistencies.
Aust Dent J 1989;34:132-5
11. Cardoso PC: Fracture strength of bovine pulpless teeth restored by post systems.
J Dent Res 2001;80:64

12. Chun Li, White SN: Mechanical properties of dental luting cements.
J Prosthet Dent 1999;81:597
13. Cozichos H, Habig KH: Tribologie Handbuch-Reibung Verschleiß
Vieweg Verlag Braunschweig Wiesbaden 1992
14. Combe EC: Zahnärztliche Werkstoffe. Zusammensetzung. Verarbeitung.
Anwendung.
Carl Hansen Verlag, München-Wien, 1984
15. Craig RG. Restorative dental materials.
10th ed. St.Louis: Mosby-Year Book; 1997
16. Craig RG, Powers JM, Wataha JC: Zahnärztliche Werkstoffe: Eigenschaften und
Verarbeitung. Urban and Fischer Verlag, München, 1. Auflage, 2006
17. Darvell BW: Materials Science for Dentistry.
Edited by Darvell, Hong Kong, 7th ed., 2002
18. De Araujo FB, Garcia-Godoy F, Cury JA, Conceicao EN: Fluoride release from
Fluoride-containing materials.
Oper Dent 1996;21:185
19. De Backer H, Van Maele G, De Moor N, Van den Berghe L: A 20 –Year
retrospective survival study of fixed partial dentures.
Int J Prosthodont. 2006;19:143-53
20. De Gee AJ, Pallav P: Occlusal wear simulation with the ACTA wear machine.
J Dent Suppl. 1994;22: S 21-7
21. De Gee AJ, van Duinen RN, Werner A, Davidson CL: Early and longterm wear
of conventional and resin-modified glass ionomers.
J Dent Res 1996;75:1613
22. Derand T, Johansson B: Experimental secondary caries around restorations in
roots.
Caries Res, 1984;18:548
23. Diaz-Arnold AM: Current status of luting agents for fixed prosthodontics
J Prosthet Dent 1999;81:135-41
24. Ehrenstein GW, Riedel G, Trawiel P: Praxis der Thermischen Analyse von
Kunststoffen
Carl Hansen Verlag 2003
25. Eichner K: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 2: Werkstoffe
unter klinischen Aspekten. Hüthig Verlag,
Heidelberg, D, 5. Auflage, 1985

26. Eichner K: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band 1: Grundlagen und ihre Verarbeitung. Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 7. Auflage, 2000
27. Finger W, Thiemann J: Correlation between in vitro and in vivo wear of posterior restorative materials.
Dent Mat 1987;3:280
28. Fleming GJ, Faroog AA, Barralet JE: Influence of powder/liquid mixing ratio on the performance of a restorative glass-ionomer dental cement.
Biomaterials 2003;24:4173-9
29. Fleming GJ, Marquis PM, Shortall AC: The influence of clinically induced variability on the distribution of compressive fracture strength of a hand-mixed zinc phosphate dental cement.
Dent Mater 1999;15:87
30. Goodacre CJ, Bernal G, Rungcharassaeng K, Kan JY: Clinical complications in fixed prosthodontics.
J Prosthet Dent. 2003;90:31-41
31. Griffin VJ: Different Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry
School of Chemistry, The University, Leeds LS 2 9JT, UK
32. Grobler SR, Rossouw RJ, Van Wyk Kotze TJ: A Comparison of fluoride release from various dental materials.
J Dent 1998;26:259
33. Grund P, Raab WH(1): Zur Pulpatoxizität der Säurekomponente von Befestigungszementen.
Dtsch Zahnärztl. Z. 1990;45:608-10
34. Grund P, Raab WH(2): Zur Pulpatoxizität von Befestigungszementen.
Dtsch Zahnärztl. Z. 1990;45:736-9
35. Guzman AF, Moore BK, Andres CJ: Wear resistance of four luting agents as a function of marginal gap distance, cement type and restorative material.
Int J Prosthodont. 1997;10:415-25
36. Hans-Georg Elias, Makromoleküle Band 2
37. Hellwig, Klimek, Attin: Einführung in die Zahnerhaltung 3. Auflage 2003, Urban & Fischer Verlag München; Jena

38. Hemminger W, Höhne G: Grundlagen der Kalorimetrie.
Verlag Chemie, Weinheim, 1979
39. Hemminger WF, Cammenga HK: Methoden der Thermischen Analyse.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989
40. Höhne G, Hemminger W, Flammersheim H-J: Differential Scanning Calorimetry
Springer Verlag, 2nd ed., 2003
41. Hofmann Elisabeth: Technische Komplikationen von Zahnersatz.
Aachen: Shaker, 2001;85
42. Hoffmann-Axthelm W: Die Geschichte der Zahnheilkunde
Quintessenz Verlag GmbH 1985
43. Irie M, Suzuki K: Current luting cements: marginal gap formation of composite
inlay and their mechanical properties.
Dent Mater 2001;17:347
44. Jokstad A, Mjor IA: Ten years` clinical evaluation of three luting cements.
J Dent. 1996;24:309-15
45. Kähler WM: SPSS für Windows.
Vieweg Verlag, Braunschweig 1994
46. Kaisersberger E: Thermische Analyse in der Materialforschung.
Labor Praxis 9, 704/708 (1990)
47. Karipidis A, Pearson GJ: The effect of seating and pressure and power/liquid
ratio of zinc phosphate cement on the retention of crowns.
J Oral Rehabil 1988;15:333-7
48. Kern M, Schaller HG, Strub JR: Randschluss von Konuskronen vor und nach
der Zementierung.
Quintessenz 1994;1:37-41
49. Kerschbaum T, Faber FJ: Randschluss von Kronen aus dem Ausland.
Zahnärztl Mitt 2001;91:44-46
50. Knappe S: Thermische Analyse in der Qualitätssicherung. Kunststoffe
Carl Hanser Verlag, München, 993/998 (1992)
51. Kullmann W: Werkstoffkundliche Eigenschaften von Glasionomer-Zementen im
Vergleich zu konventionellen Materialien.
Dtsch Zahnärztl Z 1986;41:660-66
52. Kunzelmann KH: Berichte aus der Medizin- Verschleißanalyse und –
quantifizierung von Füllungsmaterialien in vivo und in vitro.
Shaker Verlag, Aachen, 1998

53. Li ZC, White SN: Mechanical properties of dental luting cements
J Prosthet Dent 1999;81:597-609
54. Loher H: In vitro Untersuchung des Einflusses von Mischungsabweichungen auf die physikalischen Eigenschaften von dentalen Zementen.
Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Zahnheilkunde an der Medizinischen Fakultät der Universität Regensburg 2006
55. Mair LH, Stolarski TA, Vowles RW, Lloyd CH: Wear: mechanisms, manifestations and measurement. Report of a workshop.
J Dent 1996;24:141
56. Meiners H, Lehmann KM: Klinische Materialkunde.
Carl Hanser verlag, München 1998
57. Menges G: Werkstoffkunde der Kunststoffe, Carl Hanser Verlag, München, D, 3. Auflage, 1990
58. Miller M: Befestigungszemente – Indikation und Alternativen.
Phillip Journal 1997;14:385-6
59. Mitchell CA, Abbariki M, Orr JF: The influence of luting cement on the probabilities of survival and modes of failure of cast full-coverage crowns.
Dent Mater 2000;16:198-206
60. Möhler H, Stegmayer A, Kaiserberger E: Chancen und Möglichkeiten nach DIN 51005 bei der Qualitätssicherung in der Gummiindustrie.
Kunststoffe 4, 369/379 (1991)
61. Müller N, Pröschel P: Kronenrand und parodontale Reaktion.
Dtsch Zahnärztl Z 1994;49:30-6
62. Naumann M: Kleben oder Zementieren?
Zahnärztl Prax 2000;4:298-308
63. Oilo G, Espevik S: Compressive strength and deformation of dental cements.
Nor Tannlaegeforen Tid. 1978;88:500
64. Osborne JW, Wolff MS: The effect of powder/liquid ratio on the in vivo solubility of polycarboxylate cement.
J Prosthet Dent 1991;66:49
65. Pallav P, Davidson CL, De Gee AJ: Wear rates of composites, an amalgam and enamel under stress-bearing conditions.
J Prosthet Dent 1988;59:426-9

66. Pallav P, Davidson CL, De Gee AJ, Werner A: Influence of shearing action food on contact stress and subsequent wear of stress-bearing composites.
J Dent Res 1993;72:56-61
67. Pelka M, Ebert J, Schneider C, Petschelt A: Comparison of two- and three-body wear of glass-ionomers and composites.
Eur J Oral Sci 1996;104:132
68. Piwowarczyk A, Lauer HC: Mechanical properties of luting cements after water storage.
Oper Dent 2003;28:535-42
69. Pospiech P: All-ceramic crowns: bonding or cementing?
Clin Oral Investig 2002;6:189-197
70. Rahner S, Knappe S, Opfermann J, Schmidt M: Automatisierung thermoanalytischer Methoden für die industrielle QS.
Labor Praxis 9, 1994
71. Riesen R, Widmann G: Thermoanalyse-Anwendungen, Begriffe, Methoden
Hüthig Verlag, Heidelberg, 1987
72. Rosenstiel SF, Gegauf AG: Mixing variables of zinc phosphate cement and their influence on the seating and retention of complete crowns.
Int J Prosthodont 1989;2:138-42
73. Rosenstiel SF, Land MF, Crispin BJ: Dental luting agents. A review of the current literature.
J Prosthet Dent 1998;80:280
74. Rosentritt M, Behr M, Hofmann E, Handel G: In vitro wear of composite veneering materials.
J Mat Sci 2002;37:425
75. Rosentritt M: Persönliche Mitteilung, 2003
76. Roulet JF: A materials scientist's view: assessment of wear and marginal integrity.
Quintessenz Int 1987;18:543
77. Salz U, Rumphorst A, Gianasmidis A, Rheinberger V: Comparative linear expansion study of various cements after water storage.
J Dent Res 77(special issue). Abstract no. 464, 1998
78. Sander M: Oberflächenmeßtechnik für den Praktiker.
Copyright 1989 by Feinprüf GmbH, Göttingen, 1.Auflage 1.6.1989

79. Schnabel C, Kunzelmann KH, Hickel R: The influence of different abrasion media on the body-wear.
J Dent Res 1995;74:90
80. Schwickerath H: Randspalt und Löslichkeit.
Dtsch Zahnärztl Z 1979;34:664-9
81. Smith DC: Past, present and future in dental cements.
In: Craig, R.G. (Edit.): Dental materials review – University of Michigan, School of Dentistry, Michigan, 1977
82. Smith DC: A new dental cement.
Brit.dent. J. 1968;125:381
83. Swartz ML, Philips RW, Pareja C, Moore BK: In vitro degradation of cements: a comparison of three test methods.
J Prosthet Dent 1989;62:17-23
84. Trempler C: In vitro Untersuchung des Einflusses von Mischungsabweichungen auf die physikalischen Eigenschaften dentaler Zemente.
Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Zahnmedizin an der Medizinischen Fakultät der Universität Regensburg 2008
85. Tsukada T, Tanaka T, Kajihara M, Torii K Inoue: Film thickness and fluidity of various luting cements determined using a trial indentation meter.
Dental Materials 2005;22:183-8
86. Viohl J: Die Chemie zahnärztlicher Füllungswerkstoffe.
Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1986
87. Wilson AD, Crisp S, Lewis BG, McLean JW: Experimental luting agents based on glass-ionomer cements.
Br Dent J 1977;142:117
88. Winkler MM, Greener EH, Lautenschlager EP: Non-linear in vitro wear of posterior composite with time.
Dent Mater 1991;7:258
89. <http://de.wikipedia.org/wiki/Härte>
90. <http://aluminium.matter.org.uk/content/html/GER/default.asp?catid=150&pageid=2144416429>
91. http://www.willytec.com/dent_res.html

8. Anhang

In dieser Arbeit verwendeten Geräte und Materialien:

Geräte und Materialien zur Herstellung der Probekörper:

Gerät / Material	Hersteller
Polymerisationsgerät Espe Elipar Trilight	3M Espe (Seefeld, D)
Sartorius Waage (R160P-D1)	Sartorius (Göttingen, D)
Espe Rocatector delta	3M Espe (Seefeld, D)
Dubliersilikon Deguform	Degudent GmbH (Hanau, D)
Silanhftvermittler Espe-Sil	3M Espe (Seefeld, D)
flüssiger Stickstoff	Linde (Höllriegelkreut, D)

Analyse-, Messgeräte:

Gerät	Hersteller
Drei-Medien-Abrasionsmaschine	Willytec (München, D)
La Moulinette	Moulinex (Alençon, F)
Perthometer Perthen S6P	Perthen (Göttingen, D)
Zwick Härteprüfgerät	Zwick (Ulm, D)
DSC 204 F1 Phoenix	Netzsch (Selb, D)

Kontrollmaterial:

Material	Hersteller	Materialklasse
Sinfony	3M Espe (Seefeld, D)	Verblendkomposit

Zemente:

Handelsname	Hersteller	Materialklasse
Durelon	3M ESPE	Carboxylatzement
Aqualox	VOCO	Carboxylatzement
Carboco	VOCO	Carboxylatzement

9. Danksagung

Mein ganz besonderer Dank richtet sich an Herrn Prof. Dr. Michael Behr für die freundliche Überlassung des Themas, die vielfältigen Anleitungen bei den praktischen Arbeiten, seine tatkräftige Unterstützung und für die Zeit, die er für mich opferte sowie seine engagierte Betreuung während der Erstellung meiner Dissertation.

Frau MTA G. Karch und Frau MTA S. Warzecha danke ich für die sehr freundliche Zusammenarbeit und umfangreiche Hilfe bei der Durchführung der praktischen Versuche, ebenso allen Mitarbeitern der Poliklinik für zahnärztliche Prothetik, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ein besonderer Dank gilt desweiteren meiner Familie, die mir meinen beruflichen Werdegang ermöglicht und mich immer unterstützt hat. Danke.

10. Lebenslauf

Persönliche Daten:

Vorname, Name: Vadim, Kopzon
Geburtsdatum: 17/06/1978
Geburtsort: St.Petersburg / Russland
Staatsangehörigkeit: russisch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

09/1985-
06/1995 Mittelschule № 157 mit erweitertem Englischunterricht
in St.Petersburg
Abschluss: sog. allgemeine Mittlere Reife (berechtigt zur
Aufnahme eines Hochschulstudiums)

Studium:

09/1995-
07/2000 Zahnmedizin an der Staatlichen medizinischen
Universität St.Petersburg
Abschluss: Staatsexamen

Berufliche Tätigkeit:

09/2000-
08/2001 sog. Internatur (erstes klinisches praktisches Jahr) bei der
Städtischen Poliklinik № 38 in St.Petersburg
Qualifikation: Zahnarzt

09/2001-
08/2002 sog. Klinische Ordinatur an der Staatlichen Medizinischen
Akademie für postgraduale Weiterbildung St.Petersburg

12/2002-
06/2003 Sprachkurs im Goethe-Institut in München

03/2004-
06/2004 Intensiver Sprachkurs bei VBA e.V. Nürnberg (als Stipendiat
der Otto Benecke Stiftung e.V.)

10/2004 Immatrikulation für das Fach Zahnmedizin an der Universität
Regensburg

Naturwissenschaftliche Vorprüfung
befreit gem. § 61 (3) ZAppO

09/2005	Zahnärztliche Vorprüfung
12/2007	Anmeldung für die zahnärztliche Prüfung
17.06.2008	Abschluss des Zahnmedizinstudiums an der Universität Regensburg
Seit 01.03.2009	Entlastungsassistent in der zahnärztlichen Praxis von Frau Dr. H. Fehske-Nitzsche in Zwickau, Sachsen